

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

04.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 7月29日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-282062  
[ST. 10/C]: [JP2003-282062]

REC'D 22 JUL 2004

WIPO

PCT

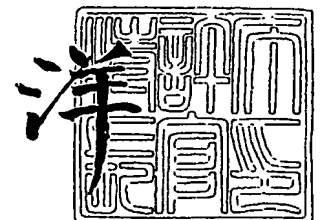
出 願 人  
Applicant(s): オルガノ株式会社  
日本原子力研究所

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 F61-0173  
【提出日】 平成15年 7月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01D 53/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内  
    【氏名】 田嶋 義宣  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内  
    【氏名】 ニツ木 高志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1 日本原子力研究所  
    那珂研究所内  
    【氏名】 阿部 哲也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1 日本原子力研究所  
    那珂研究所内  
    【氏名】 丹澤 貞光  
【発明者】  
    【住所又は居所】 茨城県那珂郡那珂町大字向山801番地の1 日本原子力研究所  
    那珂研究所内  
    【氏名】 廣木 成治  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004400  
    【氏名又は名称】 オルガノ株式会社  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000004097  
    【氏名又は名称】 日本原子力研究所  
【代理人】  
    【識別番号】 100075258  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉田 研二  
    【電話番号】 0422-21-2340  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096976  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 純  
    【電話番号】 0422-21-2340  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 001753  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

複数の特定ガスを含む被処理ガスから各特定ガスを分離するガス分離装置であって

、異なる充填材が充填された複数のカラムを含み、これらカラムを直列接続することで、被処理ガスに複数のカラムの充填材を順次通過させて、被処理ガスから各特定ガスをクロマト分離することを特徴とするガス分離装置。

**【請求項 2】**

複数の特定ガスを含む被処理ガスから各特定ガスを分離するガス分離装置であって

、異なる充填材が充填されたカラムを含み、被処理ガスにカラム内の複数の充填材を通過させて被処理ガスから各特定ガスをクロマト分離することを特徴とするガス分離装置。

**【請求項 3】**

請求項 1 または 2 に記載の装置において、

前記特定ガスは、半導体製造工程から排出される PFC ガスであり、前記被処理ガスはその他ガスとして窒素ガスを含むことを特徴とするガス分離装置。

**【請求項 4】**

請求項 3 に記載の装置において、

前記特定ガスは、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ を含み、

前記充填材は、ゼオライトおよび活性炭を含むことを特徴とするガス分離装置。

**【請求項 5】**

請求項 4 に記載の装置において、

前記ゼオライトは、モレキュラーシーブ 13X またはその同等品であることを特徴とするガス分離装置。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】ガス分離装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、複数の特定ガスを含有する被処理ガスから各特定ガスを分離するガス分離装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、半導体製造工程では、その工程に応じて、各種のガスが利用されている。例えば、ドライエッチング工程や薄膜形成工程などにおいて、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CHF}_3$ などのフッ素を含む化合物であるPFC (perfluoro compound) ガスが反応性ガスとして使用され、これらを含む排ガスが生じる。

## 【0003】

これらPFCなどの排ガスは、そのまま系外に排出することはできないため、各種の処理方法で処理される。このような処理方法としては、(i) 燃焼、触媒加熱、プラズマ分解などPFCガスを分解する分解処理や、(ii) 膜によってこれら物質を分離する膜分離、(iii) ガスの沸点の相違を利用して分離する深冷冷却分離、(iv) 吸着除害などがある。

## 【0004】

しかし、上記(i) 分解処理では、完全な分解が難しいことや、ガスを分解して排気するため、回収利用が図れないという問題がある。また、上記(ii) 膜分離では、排ガス中の窒素の除去は可能であるが、分子の大きさが近い $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ 等の分離は困難であるという問題がある。さらに、上記(iii) では、装置が非常に大きくなり、設備費およびランニングコストが非常に高くなるという問題がある。また、 $\text{NF}_3$ と、 $\text{CF}_4$ とは、沸点の差が $1^\circ\text{C}$ しかなく、その分離が難しいという問題もある。また、(iv) では、吸着剤の交換が必要になり、使用済み吸着剤の処分費がかかるという問題がある。

## 【0005】

そこで、特許文献1では、活性炭を充填材としたクロマト分離装置を利用して、PFCガスを分離することが提案されている。この特許文献1の装置によって、 $\text{CF}_4$ と、 $\text{NF}_3$ が効果的に分離できることが確認されている。

## 【0006】

【特許文献1】特開2002-273144号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

しかし、特許文献1の装置では、例えば $\text{CF}_4$ と、 $\text{C}_2\text{F}_6$ の混合ガスについては十分に行えないことが分かった。PFCガスは上述のように、各種のガスが含まれ、このような多成分のPFCガスについて効果的に分離処理が可能な装置が望まれる。

## 【0008】

本発明では、上記課題に鑑みなされたものであり、複数種類の成分を含むPFCガスから各成分を効果的に分離できるガス分離装置を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明は、複数の特定ガスを含有する被処理ガスから各特定ガスを分離するガス分離装置であって、異なる充填材が充填された複数のカラムを含み、これらカラムを直列接続することで、被処理ガスに複数のカラムの充填材を順次通過させて、被処理ガスから各特定ガスをクロマト分離することを特徴とする。

## 【0010】

また、本発明は、複数の特定ガスを含有する被処理ガスから各特定ガスを分離するガス分離装置であって、異なる充填材が充填されたカラムを含み、被処理ガスにカラム内の複

数の充填材を通過させて被処理ガスから各特定ガスをクロマト分離することを特徴とする。

【0011】

このように、複数の充填材を利用してクロマト分離を行うことで複数の特定ガスを効果的に分離することができる。

【0012】

また、前記特定ガスは、半導体製造工程から排出されるPFCガスであり、前記被処理ガスはその他ガスとして窒素ガスを含むことが好適である。

【0013】

また、前記特定ガスは、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ を含み、前記充填材は、ゼオライトおよび活性炭を含むことが好適である。

【0014】

また、前記ゼオライトは、モレキュラーシーブ13Xまたはその同等品であることが好適である。

【発明の効果】

【0015】

以上説明したように、本発明によれば、複数の充填材を利用してクロマト分離を行うことで複数の特定ガスを効果的に分離することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）について、図面に基づいて説明する。

【0017】

半導体製造工場のエッチングや薄膜形成などの製造工程10には、PFCガスが供給される。そこで、PFCガスを含んだ排ガスが生じる。この排ガス経路には、真空ポンプ12の吸い込み側が接続されており、PFCガスを含む排ガスは、この真空ポンプ12によって製造工程10から排気される。なお、PFCガスとしては、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 等が適宜使用されるが、本例では $\text{CF}_4$ と、 $\text{C}_2\text{F}_6$ と、 $\text{NF}_3$ とが含まれている。ここで、製造工程10においては、PFCガスが分解してフッ酸を発生するため、排ガス中にはフッ酸も含まれている。このため、排ガスをそのまま真空ポンプ12に導入すると、真空ポンプ12を損傷するおそれがある。また、排ガス中にはエッチング等で発生する金属も含まれているので、そのまま真空ポンプ12に導入すると、真空ポンプにデポジットが生じるおそれもある。そこで、真空ポンプ12に至る排ガス経路において、窒素( $\text{N}_2$ )ガスを希釈ガスとして供給し、排ガスを希釈する。

【0018】

真空ポンプ12の吐き出し側は、スクラバー装置14に接続されており、窒素で希釈された排ガスは、スクラバー装置14に供給される。このスクラバー装置14は、水のシャワーによって、排ガス中のフッ酸(HF)及び、その他の水溶性酸性物質を水に溶解除去する。

【0019】

スクラバー装置14からの排ガスは、脱水装置16に導入され、ここで水分が除去される。これは、スクラバー装置からの排ガスは水分を多く含んでいるが、後処理工程のためには、水分を除去しておくことが好ましいからである。脱水装置16としては、どのような形式のものを採用してもよいが、排ガスの温度を低下させて水分を除去する形式のものが好適である。

【0020】

このようにして、得られたPFCガスおよび窒素を含む排ガスは、濃縮装置18に供給される。この濃縮装置18は、窒素を除去するためのものであり、ガス透過膜を利用した膜分離装置が好適である。これによって、排ガス中から窒素が分離され、PFCガス（本例の場合、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ および $\text{C}_2\text{F}_6$ ）が濃縮される。

## 【0021】

このようにして、PFCガスを濃縮した場合には、このガスをクロマト分離装置20に供給する。クロマト分離装置20は、内部に所望の充填材を充填したカラムを有し、このカラム中にガスを流通する。これにより、ガス成分毎の充填材に対する親和力（吸着性や分配係数）の相違によりリテンションタイムが異なり、ガスが成分毎に分離される。すなわち、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ および $\text{C}_2\text{F}_6$ が分離される。なお、クロマト分離のためキャリアーとして窒素ガスを利用するため、各ガスは窒素が混合されたものとなっている。

## 【0022】

そこで、 $\text{CF}_4$  + 窒素を濃縮装置22、 $\text{C}_2\text{F}_6$  + 窒素を濃縮装置24、 $\text{NF}_3$  + 窒素を濃縮装置26に供給する。この濃縮装置22、24、26には、上述の濃縮装置18と同じく、膜分離装置が用いられる。特に、膜分離装置において、濃縮ガスを何度も循環したり、多段処理することで、窒素をほぼ100%分離して、純粋な、濃度100%の $\text{CF}_4$ ガス、 $\text{NF}_3$ ガス、および $\text{C}_2\text{F}_6$ ガスを得ることができる。

## 【0023】

そこで、この $\text{CF}_4$ ガス、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガス、 $\text{NF}_3$ ガスを回収して、製造工程10において再利用することができる。

## 【0024】

なお、後述するように、クロマト分離装置20においては、通常 $\text{CF}_4$ と、 $\text{NF}_3$ の両者を含む画分が得られるが、この画分についてもさらに分離を行うことで、 $\text{CF}_4$ と $\text{NF}_3$ を分離できるため、図においては、 $\text{CF}_4$  +  $\text{NF}_3$ の画分については省略している。

## 【0025】

このように、本実施形態においては、クロマト分離装置20を利用することで、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ および $\text{NF}_3$ ガスを効果的に分離することができる。そこで、分離された $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{NF}_3$ を回収再利用することができる。

## 【0026】

図2には、クロマト分離装置20の構成例が示されている。この例では、クロマト分離装置20は、第1カラム50-1と、第2カラム50-2の2つのカラムを直列接続した構成になっている。そして、第1カラム50-1には、所定細孔径のゼオライト（モレキュラーシーブ-13X）30が充填されており、第2カラム50-2には、椰子ガラ活性炭32が充填されている。第1カラム50-1には、窒素ガス（ $\text{N}_2$ ）が供給されるとともに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ を含む被処理ガスが、バルブ34を介し間欠的に供給される。また、第1カラム50-1の出口は、バルブ36を介し、第2カラム50-2の入口に接続されているとともに、バルブ38を介し、 $\text{C}_2\text{F}_6$ ガスを排出できるようになっている。さらに、第2カラム50-2の出口は、バルブ40を介し $\text{CF}_4$  +  $\text{N}_2$ ガスを、バルブ42を介し $\text{CF}_4$  +  $\text{NF}_3$  +  $\text{N}_2$ ガスを、バルブ44を介し $\text{NF}_3$  +  $\text{N}_2$ ガスを、バルブ46を介し窒素（ $\text{N}_2$ ）ガスをそれぞれ排出できるようになっている。

## 【0027】

このようなクロマト分離装置20において、まずバルブ34、38、40、42、44を閉じ、バルブ26、46を開き、キャリアーガスとしての $\text{N}_2$ を第1、第2カラム50-1、50-2に流通させている。この状態で、バルブ34を開き被処理ガスを所定量パルス的に供給する。この被処理ガスは、なるべく $\text{N}_2$ により希釈されずに第1カラム50-1に供給されるようにするとよい。バルブ切替によって、 $\text{N}_2$ の供給を止めた状態で被処理ガスを供給してもよい。

## 【0028】

所定量の被処理ガスの供給後バルブ34は閉じられ、被処理ガスが供給された後にまた $\text{N}_2$ ガスが供給される。被処理ガス中の $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ は、第1カラム50-1内のモレキュラーシーブ-13Xによって分離される。すなわち、 $\text{C}_2\text{F}_6$ は、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ に比べモレキュラーシーブ-13Xから脱離されにくい。このため、図3に示すように、被処理ガス中の $\text{CF}_4$  +  $\text{NF}_3$ の画分がまず第1カラム50-1の出口に現れ、これから遅れて $\text{C}_2\text{F}_6$ の画分が現れる。

## 【0029】

そこで、 $C_2F_6$ が排出されるときに、バルブ36を閉じ、バルブ38を開いて、この $C_2F_6$ ガスを分離排出する。そして、 $C_2F_6$ の排出が終了したらバルブ38を閉じ、バルブ36を開く。

## 【0030】

これによって、第2カラム50-2には、被処理ガスとして $CF_4$ 、 $NF_3$ が供給されるが、 $C_2F_6$ は供給されない。そして、第2カラム50-2において、 $CF_4$ と $NF_3$ は、活性炭32によって分離される。すなわち、 $NF_3$ は、 $CF_4$ に比べ活性炭から脱離されにくい。このため、図4に示すように、被処理ガス中の $CF_4$ の画分がまず第2カラム50-2の出口に現れ、次に遅れて $NF_3$ の画分が現れる。ここで、 $CF_4$ と、 $NF_3$ は完全には、分離できず、中間に両者が混合されたガスが排出される。そこで、 $CF_4$ が排出されるときにバルブ46を閉じバルブ40を開いて $CF_4+N_2$ を採取し、 $CF_4+NF_3$ が排出されるときにバルブ42を開きバルブ46を閉じて $CF_4+NF_3+N_2$ を採取し、 $NF_3$ が排出されるときにバルブ44を開きバルブ46を閉じて $NF_3+N_2$ を採取する。 $CF_4+NF_3$ の画分については、別に設けた活性炭32が充填されたカラムによりさらに分離を行えばよい。また、 $CF_4+NF_3+N_2$ について、被処理ガス側に返送してもよい。

## 【0031】

このようにして、 $C_2F_6+N_2$ 、 $CF_4+N_2$ 、 $NF_3+N_2$ を別々に採取することができる。

## 【0032】

図5には、クロマト分離装置20の他の構成例が示されている。この例では、単一のカラム50内に、入口側からゼオライト（モレキュラーシーブー13X）30と、活性炭32が順番に配置されている。従って、被処理ガスは、ゼオライト30と接触した後、活性炭32と接触する。

## 【0033】

このようなカラム50においても、上述の第1、第2カラム50-1、50-2の直列接続とはほぼ同様のガス分離が行われる。上述の場合と異なり、 $C_2F_6$ は活性炭32を通過するが、 $C_2F_6$ は第2カラム50-2を通過しても、 $CF_4$ 、 $NF_3$ の後から排出されるので、分離性能には悪影響を与えない。すなわち、図6に示すように、カラム50の出口からは、 $CF_4+N_2$ 、 $CF_4+NF_3+N_2$ 、 $NF_3+N_2$ 、 $C_2F_6+N_2$ の画分が順に現れる。そこで、バルブ38、40、42、44を順次開いてそれぞれの画分を分離して得ることができる。なお、 $CF_4+NF_3+N_2$ の画分については、別に設けた活性炭を充填したカラムによりさらに処理したり、被処理ガス側に返送すればよい。また、その他の構成や動作については、図2の場合と同様である。

## 【0034】

このように、図2、5に記載した2種類の充填材に対し、順番に被処理ガスを通過させるクロマト分離装置20により、 $CF_4$ 、 $NF_3$ 、 $C_2F_6$ を分離することができる。

## 【0035】

なお、図2、5の例では、前段にゼオライト30、後段に活性炭32を配置し、この順でクロマト分離を行ったが、この順番については、反対でもよい。また、図5の例では、ゼオライトと活性炭を混合してもよい。ただし、実験によれば、ゼオライト30により、 $C_2F_6$ を確実に分離した後、活性炭32により $CF_4$ と $NF_3$ を分離した方が、分離が確実に行えるようであり、反対の順番にすると、 $NF_3$ と $C_2F_6$ が完全に分離できない場合も生じる。

## 【0036】

ここで、ゼオライト30による $CF_4$ と $C_2F_6$ の分離について説明する。本例においては、充填材としては細孔径が0.5nm以上のゼオライト30を採用している。この細孔径の大きなゼオライトによって、 $CF_4$ と $C_2F_6$ を効果的に分離することができる。

## 【0037】

すなわち、充填するゼオライトとしては、各種のものを利用してみたが、細孔径が0.

5 nm程度のモレキュラーシーブ 5 A (ジーエルサイエンス社製) では、十分な分離が行えず、モレキュラーシーブ 13 X (ジーエルサイエンス社製) や、このモレキュラーシーブ 13 X の同等品として販売されている細孔径が 0.8 nm 程度である (有効径が 0.8 nm を超える分子を吸着することができない) ゼオライト F-9 (東ソー製) が好適であることが分かった。

#### 【0038】

なお、細孔径がモレキュラーシーブ 13 X より大きなゼオライトは現在のところ市販されておらず、確認できていないが、モレキュラーシーブ 13 X より細孔径の大きなものも利用可能と考えられる。

#### 【0039】

ここで、 $\text{CF}_4$  および  $\text{C}_2\text{F}_6$  について、その F-F の核間距離と F 電子雲半径 0.133 nm を考慮して計算した分子最大径は  $\text{CF}_4$  で 0.4445 nm、 $\text{C}_2\text{F}_6$  で 5.69 である。例えば、 $\text{CF}_4$  の分子最大径は、 $0.1785$  (F-F 間距離) +  $0.133 \times 2$  (F 2 個) で求められる。

#### 【0040】

モレキュラーシーブ 5 A を利用した場合に、 $\text{CF}_4$  と  $\text{C}_2\text{F}_6$  の分離ができないのは、 $\text{C}_2\text{F}_6$  の分子径よりも細孔径が小さいからと考えられる。従って、ゼオライトとしては、細孔径が  $\text{C}_2\text{F}_6$  の分子最大径より大きなものを利用することが必要である。

#### 【0041】

そして、このようなゼオライトを利用した場合、 $\text{CF}_4$  に対する吸着力が弱くなる一方で、 $\text{C}_2\text{F}_6$  については依然として吸着がなされる。これによって  $\text{CF}_4$  と  $\text{C}_2\text{F}_6$  の確実な分離が達成されることが考えられる。

#### 【0042】

モレキュラーシーブは、通常その細孔径より大きな分子と、小さな分子をふるい分けるものであり、分離対象としている 2 つの物質の両方より大きな細孔径を有するものを利用して分離を行うことは通常行われない。

#### 【0043】

本実施形態では、分離対象となる  $\text{CF}_4$  と、 $\text{C}_2\text{F}_6$  の最大径より大きな吸着細孔径のゼオライトを用いることによって、両者を分離する。

#### 【0044】

なお、このクロマト分離装置 20 においては、キャリアガスとして窒素を用い、これによって充填材に吸着されている  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  を順次脱離排出させることで、 $\text{CF}_4$  と  $\text{C}_2\text{F}_6$  を分離している。

#### 【0045】

なお、上述のようなクロマト分離装置 20 を複数用意しておき、排ガスを各クロマト分離装置 20 に順次供給し、各画分を各クロマト分離装置 20 から順次採取することも好適である。

#### 【0046】

クロマト分離装置 20 の出口における各成分のガスの採取や、バルブ切換は、出口ガスの分析結果に基づき行うことが好適である。例えば、四重極質量分析計 (QMS)、示差熱式検出器 (TCD) やフーリエ変換-赤外線分析計 (FT-IR) 等を用いて、成分を検出し、その結果により制御するとよい。

#### 【実施例】

#### 【0047】

##### (実施例 1)

図 6 の構成の試験装置により実験を行った。この図 6 の装置は、図 2 の構成に対応するものである。

#### 【0048】

試験用の第 1 カラム 50-1 として、外径 1/8 インチ、5 m の SUS 管にモレキュラーシーブ 13 X (ジーエルサイエンス社製) で、粒径 60~80 メッシュのものをゼオ



ライト 30 として充填したカラムを用いた。試験用の第 2 カラム 50-2 として外径 1/8 インチ、5 m の SUS 管に椰子ガラ活性炭で比表面積  $1158 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径 60~80 メッシュのものを活性炭 32 として充填したカラムを用いた。そして、第 1、第 2 カラム 50-1、50-2 を直列で接続した。

#### 【0049】

第 1、第 2 カラム 50-1、50-2 に窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスを  $35 \text{ mL}/\text{分}$  の流速で流し、6 方コック 60 で、 $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6/\text{NF}_3$  の混合ガス ( $\text{CF}_4:\text{C}_2\text{F}_6:\text{NF}_3=1:1:1$ ) をパルス的に導入した。また、第 1 カラム 50-1、第 2 カラム 50-2 の出口は質量分析計 62 で分析した。なお、図における MFC は、流量調整器である。

#### 【0050】

第 1 カラム 50-1 の出口の分析結果は、図 3 に示したとおりであり、第 2 カラム 50-2 の出口の分析結果を図 4 に示した通りである。

#### 【0051】

なお、実験では  $40^\circ\text{C}$  で実施したが、他の温度でも問題はない。ただし、分離特性は温度によって異なるため一定温度で行うことが望ましい。

#### 【0052】

この実験結果よりパルス導入では、第 1 カラム 50-1 の出口で  $\text{CF}_4+\text{NF}_3$  混合物と  $\text{C}_2\text{F}_6$  のピークは完全に分かれておりサンプリング期間を選択することにより  $\text{CF}_4+\text{NF}_3$  混合ガスと純粋な  $\text{C}_2\text{F}_6$  をそれぞれ得ることが出来ることが確認された。そして、純粋な  $\text{C}_2\text{F}_6$  は抜き出され、 $\text{CF}_4+\text{NF}_3$  の混合ガスは次に試験カラム 2 に送られる。その結果第 2 カラム 50-2 の出口では  $\text{CF}_4$  と  $\text{NF}_3$  のガスが分離して排出されることが分かった。

#### 【0053】

第 2 カラム 50-2 の出口では純粋な  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CF}_4+\text{NF}_3$  未分離ガス、純粋な  $\text{NF}_3$  が得られるため、未分離ガスを更に直列の本カラム入り口に戻すか、直列に設置した別の活性炭カラムに通気して分離回収することが好適である。

#### 【0054】

従って、上述のような装置によって好適な  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{NF}_3$  の回収が可能であることが確認された。

#### 【0055】

##### (実施例 2)

図 7 の構成の試験装置により実験を行った。試験用のカラム 50 として外径 1/8 インチ、10 M の SUS 管に椰子ガラ活性炭で比表面積  $1158 \text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径 60~80 メッシュのものを充填した後、モレキュラーシーブー 13 X (ジエールサイエンス社製) で、粒径 60~80 メッシュのものを充填したカラムを用いた。これによって、図 5 のように、被処理ガスの流通方向に沿ってゼオライト (モレキュラーシーブー 13 X) 30 と、活性炭 (椰子ガラ活性炭) 32 が配置される。これら充填材の充填比率は 1:1 である。

#### 【0056】

このカラム 50 に窒素ガスを  $35 \text{ mL}/\text{分}$  の流速で流し、6 方コック 60 で  $\text{CF}_4/\text{C}_2\text{F}_6/\text{NF}_3$  の混合ガス ( $\text{CF}_4:\text{C}_2\text{F}_6:\text{NF}_3=1:1:1$ ) をパルス的に導入した。カラム 50 の出口は質量分析計 62 で分析した。なお、図における MFC は、流量調整器である。

#### 【0057】

出口の分析結果を図 6 に示したとおりである。なお、実験は  $40^\circ\text{C}$  で実施したが、他の温度でも問題はない。ただし、分離特性は温度によって異なるため一定温度で行うことが望ましい。

#### 【0058】

実験結果より、カラム 50 の出口では  $\text{CF}_4$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  の順にピークが現れ、各ガスを分離可能であることが分かった。未分離の  $\text{CF}_4+\text{NF}_3$  の画分は後段の別の活性炭カラムに通気すれば分離が可能である。

## 【0059】

供給ガス濃度によってピークの幅は変わり未分離部分の重なり方も変わるが、単一カラムに充填する充填材の充填比率（本実施例では1：1）を変更することで適切な分離に対応できる。

## 【0060】

このように、上述のような装置によって好適な $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{NF}_3$ の回収が可能であることが確認された。

## 【0061】

なお、ゼオライト30として、モレキュラーシーブー13Xと同等の構造をもつ（同等品である）F-9（東ソー製）についても、実験を行ってみた。このF-9においても、若干リテンションタイムは大きかったもののモレキュラーシーブー13Xと同様に $\text{CF}_4$ と $\text{C}_2\text{F}_6$ の分離処理を行うことができた。なお、このF-9は、細孔径が0.8nm程度といわれており、モレキュラーシーブー13Xに比べ、若干小さい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0062】

【図1】実施形態の構成を示す図である。

【図2】複数カラムを用いるクロマト分離装置の構成を示す図である。

【図3】第1カラム出口のガス流出状態を示す図である。

【図4】第2カラム出口のガス流出状態を示す図である。

【図5】複数カラムを用いるクロマト分離装置の他の構成を示す図である。

【図6】図5のカラム出口のガス流出状態を示す図である。

【図7】試験装置の構成を示す図である。

【図8】試験装置の他の構成を示す図である。

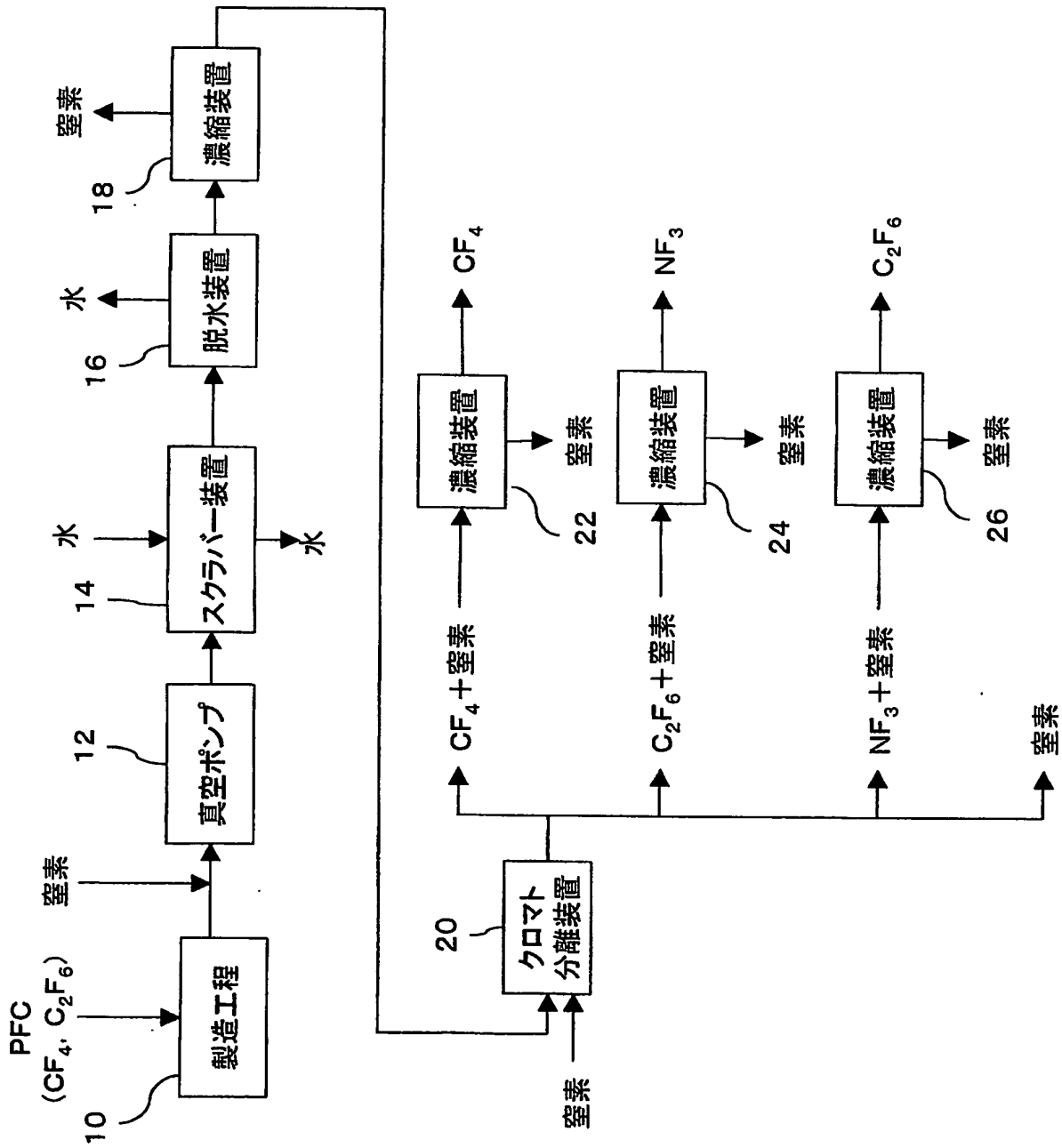
## 【符号の説明】

## 【0063】

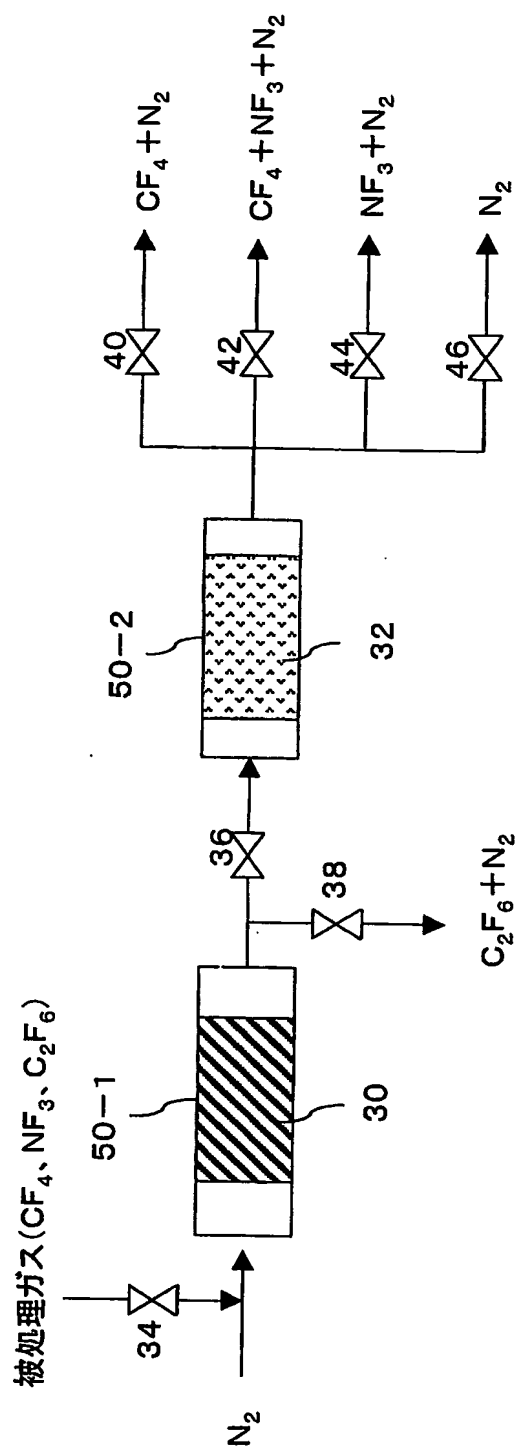
10 製造工程、12 真空ポンプ、14 スクラバー装置、16 脱水装置、18、22、24 濃縮装置、20 クロマト分離装置。

【書類名】 図面

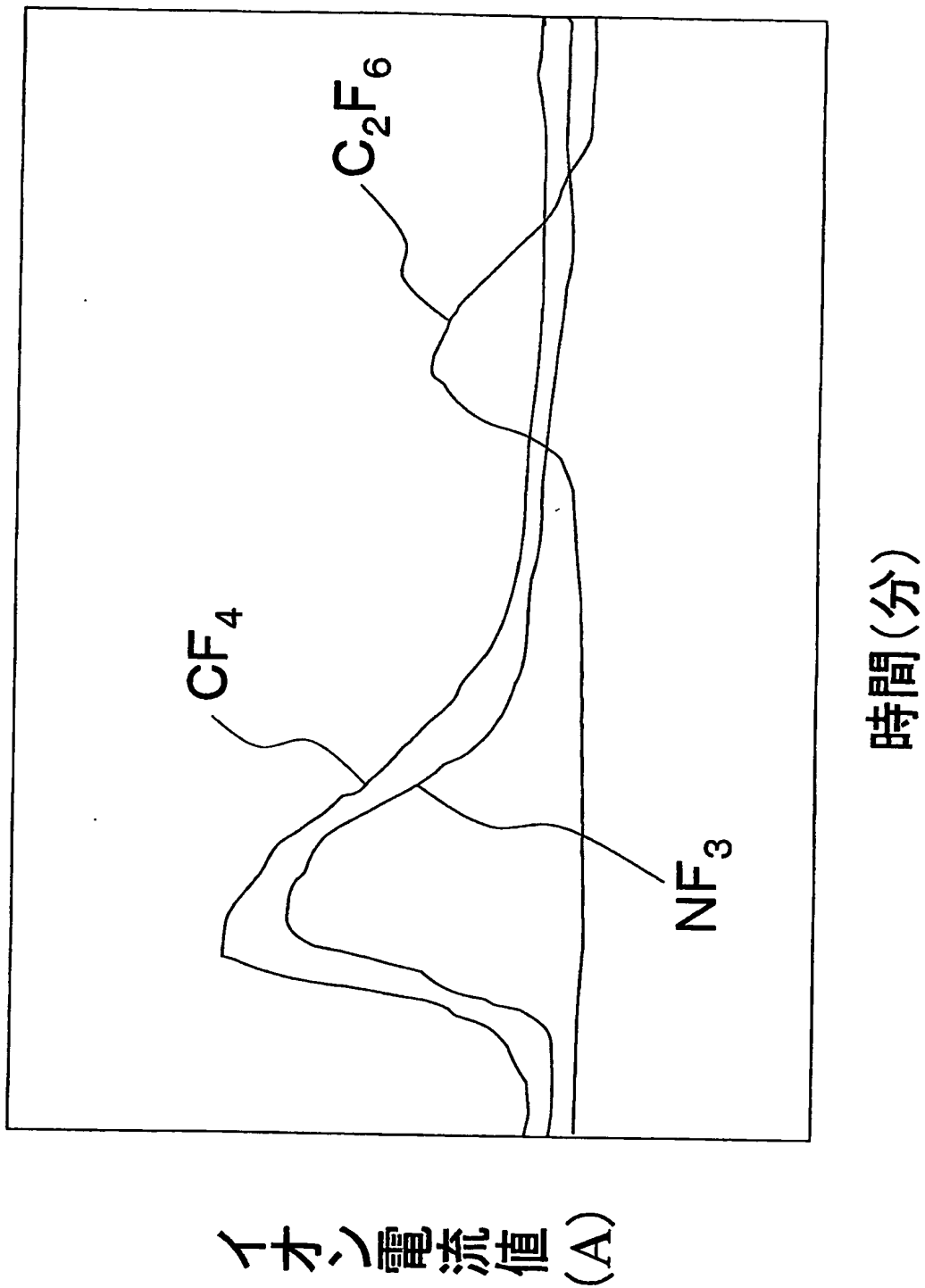
【図 1】



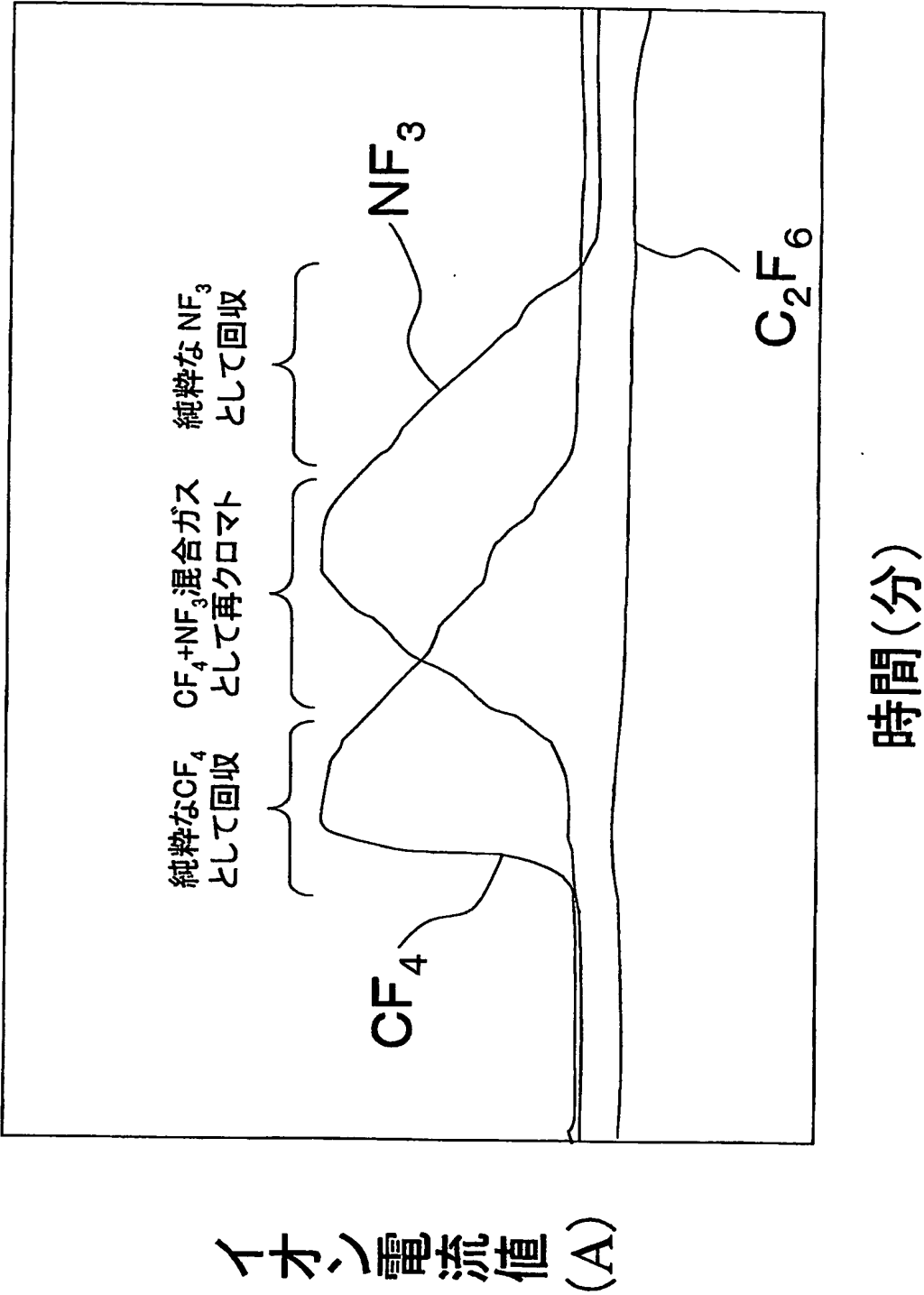
【図 2】



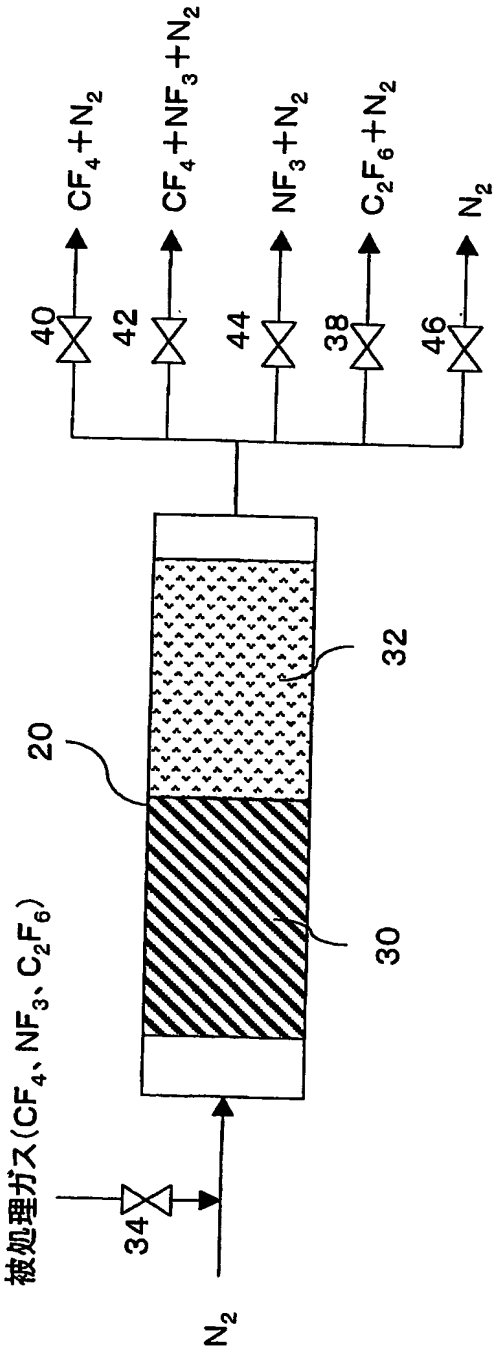
【図 3】



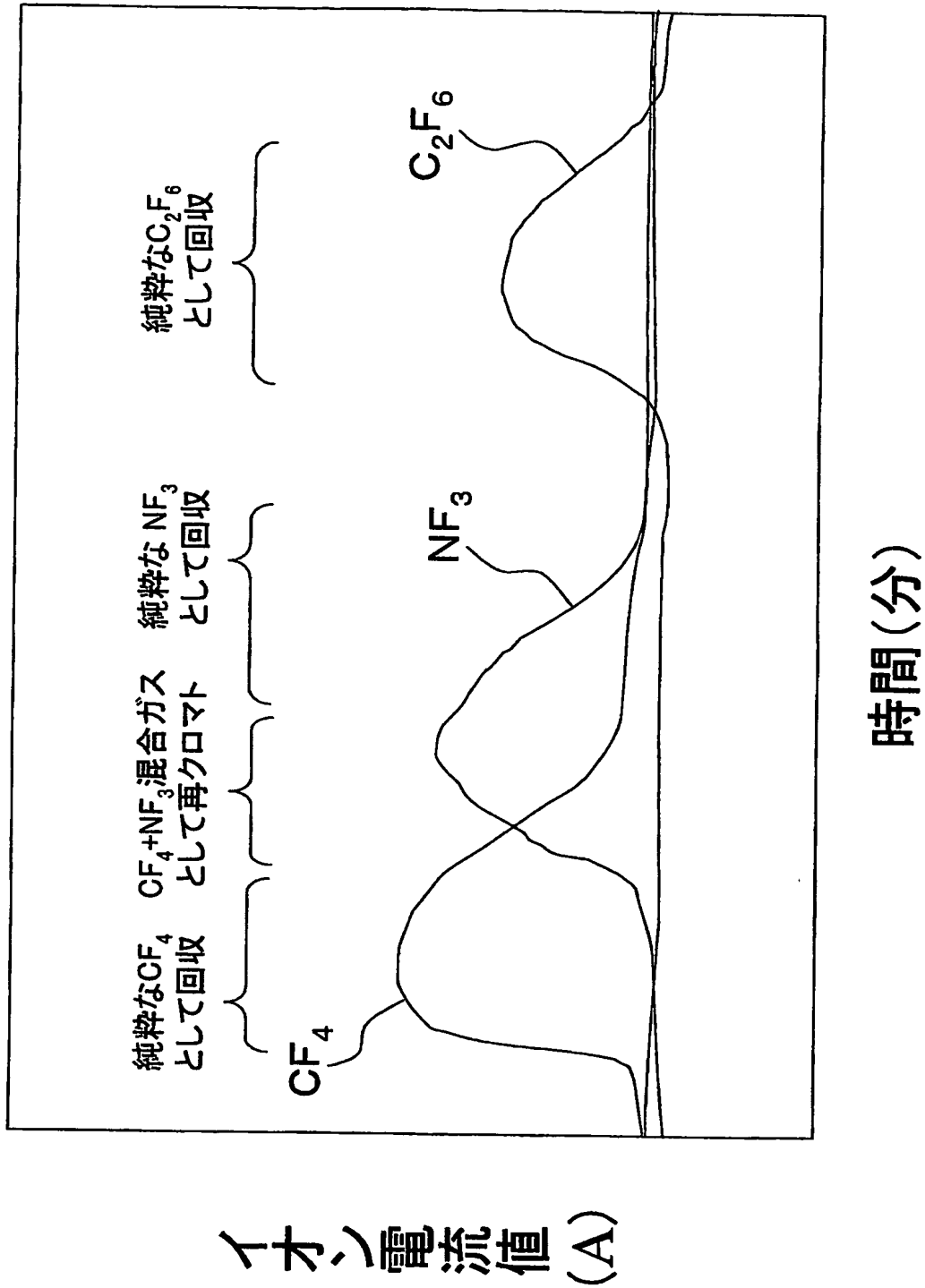
【図 4】



【図5】

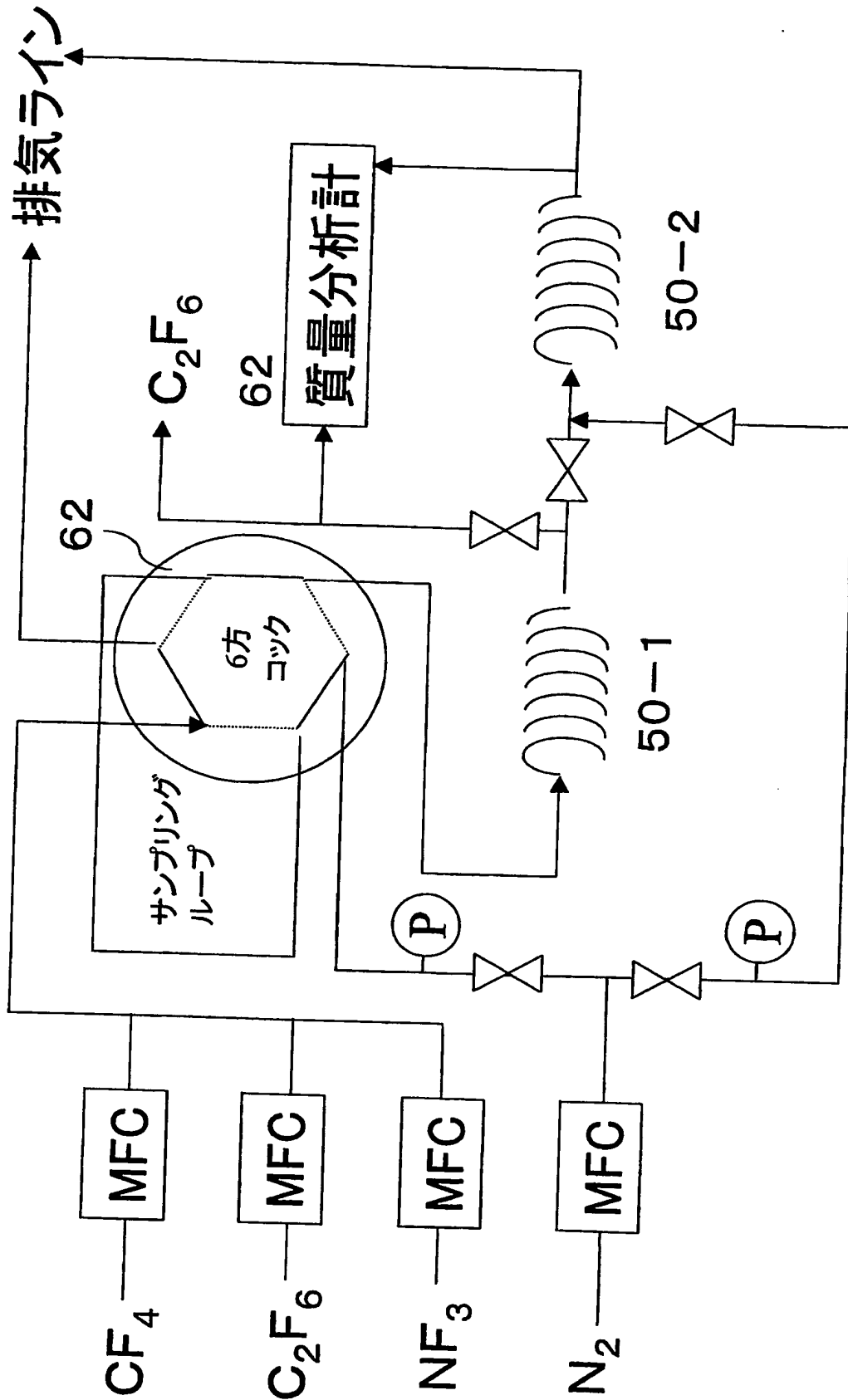


【図 6】

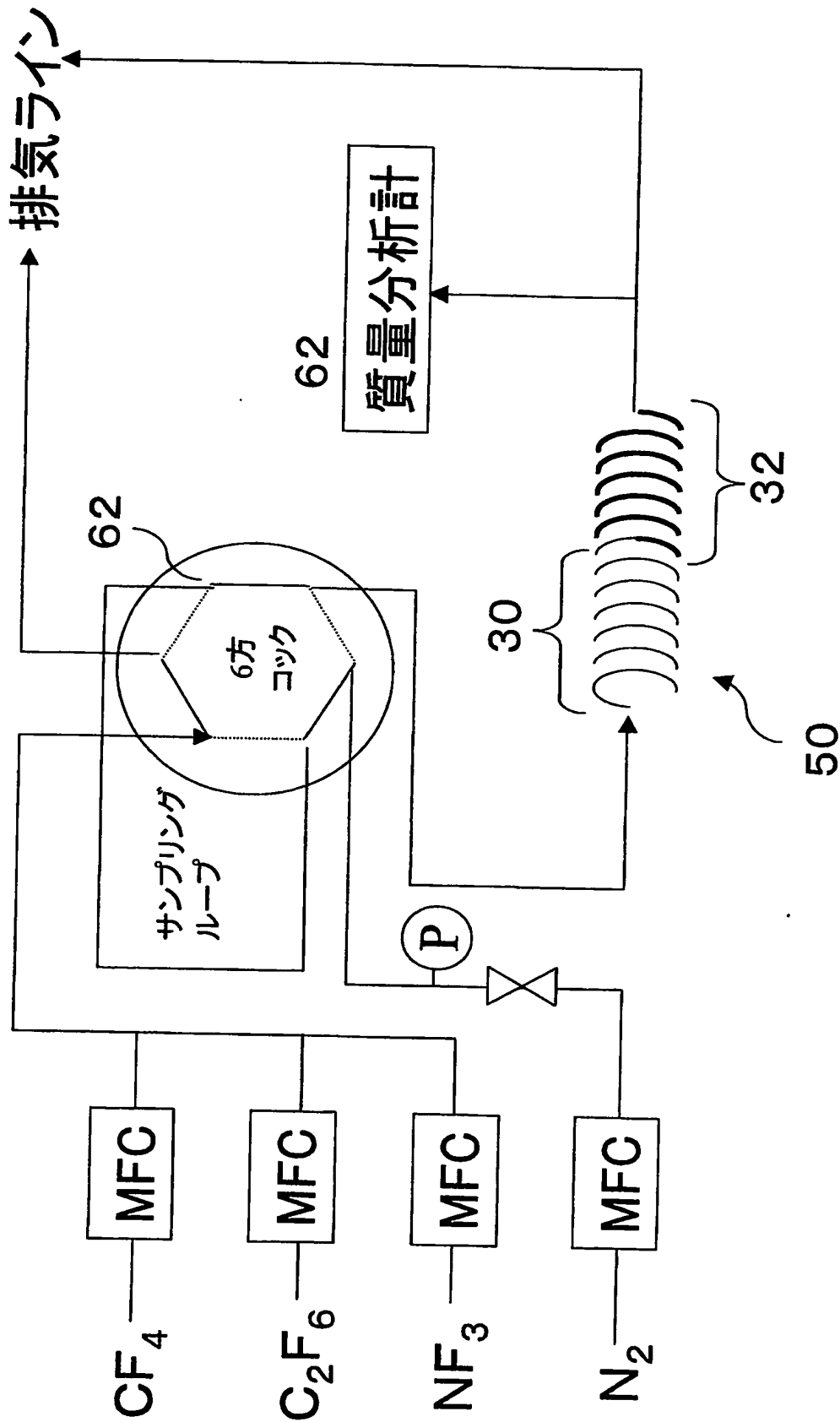




【図 7】



【図8】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】特定ガスを効率的に濃縮する。

【解決手段】製造工程 10 から生じる  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  を含む PFC ガスを含有する排ガスを濃縮装置 18 で濃縮した後、窒素をキャリアガスとしてクロマト分離装置 20 でクロマト分離する。このクロマト分離装置 20 には、モレキュラーシーブ 13X や F-9 を充填しておく。これによって、PFC ガス中の  $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  を効果的に分離することができる。

【選択図】図 1

特願 2003-282062

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[000004400]

1. 変更年月日

1997年10月24日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都江東区新砂1丁目2番8号

氏名

オルガノ株式会社

特願 2003-282062

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[000004097]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

2003年 1月27日  
住所変更  
千葉県柏市末広町14番1号  
日本原子力研究所